

## 溶滓-溶鉄間の諸元素の移動に関する研究

著者	芦塚 正博
号	186
発行年	1973
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/11135">http://hdl.handle.net/10097/11135</a>

氏 名（本籍）	あし　　づか　　まさ　　ひろ 芦　　塚　　正　　博　　（長崎県）
学 位 の 種 類	工　　学　　博　　士
学 位 記 番 号	工　　第　　1 8 6　　号
学位授与年月日	昭和 4 8 年 4 月 1 1 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最　　終　　学　　歴	昭和 4 1 年 3 月 東北大学大学院工学研究科 金属工学専攻修士課程修了
学 位 論 文 題 目	溶 滓－溶 鉄間の諸元素の移動に関する研究
論 文 審 査 委 員	（主査） 教授 大谷　正康　　教授 下平　三郎 教授 不破　　祐　　教授 万谷　志郎

## 論 文 内 容 要 旨

本論文は、溶鋳炉内での炉床部における溶鉄－溶滓反応に注目し、その基本反応である  $\text{SiO}_2$  の還元反応、溶鉄の脱硫反応を、電気化学的立場より解明せんとしたものである。スラグのようなイオン性融体とメタルの反応速度を取り扱う場合には、ここに導入したような分極の概念の導入が非常に有効である。

本論文では、まず第 2 章で溶鉄－溶滓間の  $\text{Si}$  および  $\text{S}$  の移行に関し、実験方法としては従来多くの研究者により行われたのと同様な手法により、スラグ、メタルを黒鉛るつぼに入れ溶解し、所定の時間ごとに各相より試料を採取し、 $\text{Si}$ 、 $\text{S}$  などを化学分析することにより反応速度を求める。この実験において、スラグ、メタルの組成および温度を変化させた場合の反応速度への影響を調べ、種々の実験条件の変化と、反応速度の変化の対応性をもとにして、電気化学的立場より

律速過程を検討した。

第3章においては、まず溶鉄－溶滓反応の電極反応速度論的研究方法について述べ、ついで分極曲線の構成要素である交換電流密度の測定結果を示した。

第4章では、第3章でえられた交換電流密度の測定結果をもとにして、第2章でえられた $\text{SiO}_2$ の還元反応、炭素飽和溶鉄の脱硫反応に関する実験結果を電極反応速度論的に考察した。

以下に各章の順序に従って結果を要約する。

## 第1章は緒論である。

## 第2章 溶鉄－溶滓反応の速度論的研究

### 第1節 溶滓－溶滓間のSiの移行

炭素飽和溶鉄によるスラグ中の $\text{SiO}_2$ の還元反応速度をメタル中のSiの濃度変化を化学分析することにより求めた。使用したスラグは $\text{CaO-SiO}_2$ および $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の6組成のスラグでるつばは黒鉛である。

実験は $1500^\circ\text{C}$ から $1650^\circ\text{C}$ の間で行った。すべてのスラグ組成について、メタル中のSi量は実験時間の範囲内で、時間に対して直線的に増加した。活性化エネルギーは $\text{CaO-SiO}_2$ 系で $95 \sim 124 \text{ Kcal/mol}$ 、 $40 \text{ CaO} \cdot 50 \text{ SiO}_2 \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3$ で $110 \text{ Kcal/mol}$ であった。 $\text{SiO}_2$ の還元速度とスラグ中の $\text{SiO}_2$ の活量の間には、 $\text{CaO-SiO}_2$ の2元系では比例関係が成立したが、一方、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系では $\text{SiO}_2$ の活量が小さい領域において比例関係は成立しなかった。

つぎにスラグ－グラファイト界面積を変化させた場合の $\text{SiO}_2$ の還元速度への影響を検討した。スラグ－グラファイトとスラグ－メタル界面比( $r$ )が大きくなると界面比の小さい範囲では、スラグからの $\text{SiO}_2$ の還元速度は界面比に比例して大きくなるが、 $r$ が1.0付近で増加の速度はゆるやかになり、 $r$ が3.0近傍の値に達した後はほぼ一定値を示す。

また、メタルへAlを添加すると、 $\text{SiO}_2$ の還元速度は非常に加速された。

以上の結果をまとめるとつぎのとおりである。

- (1)  $r$ が小さい領域で、 $\text{CaO-SiO}_2$  2元系では各温度について、 $\text{SiO}_2$ の還元反応速度はスラグ中の $\text{SiO}_2$ の活量に比例すること、反応の活性化エネルギーとしては $90 \sim 124 \text{ Kcal/mol}$ 程度で反応律速と考えられる。

$\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  3元系では、 $\text{SiO}_2$ の還元速度は必ずしもスラグ中の $\text{SiO}_2$ の活量に比例せず、活性化エネルギーも塩基性スラグ領域では $50 \text{ Kcal/mol}$ と小さいが、メタルへAlを添加すると $\text{SiO}_2$ の還元反応が非常に促進されること、スラグ－グラファイト界面積

を増加させると  $\text{SiO}_2$  の還元反応が速くなること、あるいは Rowling-Elliott の実験結果より明らかなように界面を攪拌しても還元速度はそれほど増加しないことより、この 3 元系でも反応律速の割合は非常に大きいと考えられる。

- (2)  $r$  が大きい領域では、Turkdogan らの実験より明らかなように、攪拌すると還元反応が非常に促進されること、および吉井-谷村の結果より、反応の活性化エネルギーと拡散の活性化エネルギーがほぼ一致することより、この領域は拡散律速と推定され、種々の構成イオンのうちでも、スラグ中のシリケートイオンの拡散が律速過程になるものと推定される。

## 第2節 溶鉄-溶滓間の S の移行

実験方法はすべて  $\text{SiO}_2$  の還元の場合と同様である。脱硫反応の速度係数  $K_m$  はスラグ中の  $\text{CaO}$  の活量  $A_{\text{cao}}$  と比例関係にある。種々のスラグ組成についてえられた活性化エネルギーは酸性スラグから塩基性スラグまで  $40 \sim 70 \text{ Kcal/mol}$  の間にあった。炭素飽和溶鉄のスラグによる脱硫に際しては、S の移動以外に  $\text{SiO}_2$  の還元反応およびスラグ中への Fe の移行を伴うことが知られている。酸性スラグでは S を含まない場合の  $\text{SiO}_2$  の還元反応と同様に、ほぼ直線的に進行したが、塩基性スラグでは脱硫反応速度が大きい、反応開始後  $20 \sim 30$  分までは  $\text{SiO}_2$  の還元はほとんど進行せず、脱硫反応速度が小さくなった  $30$  分以後になってはじめて  $\text{SiO}_2$  の還元反応速度は急激に増大しはじめる。

また、スラグ中の Fe イオンは反応開始後増加しはじめるが、一定の時間が経過すると最大値をとったのち減少する。スラグ中の Fe イオンの濃度が最大値を示す時間は反応温度が高いほど短くなっている。このようにスラグ中の Fe イオン濃度が最大値を示す時間など、非常に異ったこれまでの実験結果が、縦軸にスラグ中の酸化鉄の量をスラグ-メタル界面積で割った  $C_{\text{Fe}}$  ( $\text{g/cm}^2$ )、横軸に  $(\text{S})/\text{S}$  を考慮すると規則正しい関係で処理することができた。

ここで  $C_{\text{Fe}}$  を時間で微分すると、それは単位時間、単位界面積を通過する Fe イオンの量に対応する。このことは溶鉄からスラグへの Fe イオンの動きはスラグ中の S の濃度と溶鉄中の S 濃度と溶鉄中の S 濃度の比と密接に関連していることを示している。

つぎにメタル中へ Si, Al を添加した場合の脱硫反応速度への影響を 2 種類のるつばを用いて検討した。第 1 種のるつばでの実験は S と合金元素 (Si, Al) が共存している場合で、第 2 種のるつばは S と合金元素 (Si, Al) が共存していない場合である。第 1 種のるつばでの実験では Si が 1.5 % 以上添加されると急激に脱硫速度は加速された。Al 添加の加速性は、Si 添加以上に顕著であった。

第 2 種のるつばの場合 16.5 % Si の添加でもほとんど影響は認められなかった。Al 添加の場合は第 1 種のるつばほどではないが脱硫速度は加速され、その程度は  $1500^\circ\text{C}$  より  $1550^\circ\text{C}$  の方が大きかった。

以上の実験結果を総合すると、カソード反応である脱硫反応へ電子を供給する主なアノード反応は、CO 発生反応と推定される。また、メタルへ Si, Al を添加すると脱硫反応が加速されること、萩野一足立および Fulton-Chipman の実験結果より、メタルへ Si の添加がない場合は攪拌の影響が顕著には出ず、6 % Si の添加の場合、攪拌の影響が非常に大きいことを考慮すると、メタル中へ Si, Al の添加がない場合は反応律速であり、合金元素の添加が増加するにつれ、拡散の寄与が増大することがわかる。

### 第 3 章 溶鉄－溶滓反応の電気化学的研究

#### 第 1 節 電極反応速度論的研究方法

本系には分極の概念が適用出来るものと考えられる。このようなスラグ－メタル界面反応は複合電極反応と考えることができ、律速過程は複合電極反応を構成しているアノード反応、カソード反応それぞれの分極曲線の形を解析することにより明らかにすることができる。この分極曲線を構成しているパラメータとしては各素反応の単極電位、交換電流密度、限界電流密度がある。

#### 第 2 節 溶鉄－溶滓間の交換電流密度の測定

黒鉛電極、熔融 Fe-Si 合金電極と熔融スラグの間の交換電流密度を交流ブリッジ法で測定した。黒鉛電極と CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラグの間でえられた交換電流密度は塩基性スラグほど大きく、1500 °C の場合、塩基性スラグで 100 mA/cm<sup>2</sup> 程度である。一方酸性スラグになると急激に低下する。また熔融 Fe-Si 合金と CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラグでえられた交換電流密度は 1500 °C で 10 ~ 20 mA/cm<sup>2</sup> 程度で、黒鉛電極でえられた値よりかなり小さい。

### 第 4 章 溶鉄－溶滓間の反応機構に関する考察

#### 第 1 節 溶鉄－溶滓間のケイ素の移行に関する考察

内部分極状態の推定に必要な単極電位は、酸化物の生成自由エネルギーと分解電圧の関係を基礎にして推定し、交換電流密度としては前章で示した筆者の測定結果を用い、限界電流密度は 200 mA/cm<sup>2</sup> を採用した。これらをもとにして SiO<sub>2</sub> の還元に関する分極曲線を作製する。これよりスラグ－グラファイトとスラグ－溶鉄の界面比 (r) が増大すると共に、スラグ－グラファイト界面積の寄与による CO 発生のアノード反応が増大するため、界面電位は卑側へ移行し、SiO<sub>2</sub> の還元速度は増大するものと考えられる。メタルに 0.12 % Al を添加すると Al に関する平衡電位 E<sub>Al</sub> はかなり卑側に設定され、界面電位は大きく卑側へ移行するため、Si のカソード反応に対しては大きな過電圧が与えられ、反応電流は限界電流値に達し、SiO<sub>2</sub> の還元は拡散律速となる。

#### 第 2 節 溶鉄－溶滓間の S の移行に関する考察

脱硫反応は  $\text{SiO}_2$  の還元反応とも密接に関連しており、その内部分極曲線は  $\text{SiC}_2$  の還元に関する内部分極曲線に S および Fe に関する分極曲線を重畳させたものになる。

#### (1) 脱硫時における Fe および Si の挙動

実験初期にはスラグ中に FeO および S はほとんど存在せず、 $a_{\text{Fe}^{2+}} \ll 1$ ,  $a_{\text{S}^{2-}} \ll 1$  であるので、Fe に関する平衡電位  $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$  はきわめて卑側に、S に関する平衡電位  $E_{\text{S}/\text{S}^{2-}}$  は非常に貴側に設定されるため、反応初期にはカソード反応である脱硫反応に対応するアノード反応として、Fe の酸化反応が大きく関与する。反応の進行とともにスラグ中の FeO 濃度は増加し、Fe に関する平衡電位は次第に貴側へ移行する。一方、それと同時にスラグ中の S 濃度は増加し、S に関する平衡電位  $E_{\text{S}/\text{S}^{2-}}$  は卑側へ移行しつづける。卑側へ移行する界面電位と貴側へ移行する Fe の平衡電位  $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$  が等しくなった時、スラグ中の FeO 濃度は最大になり、以後は  $E_{\text{S}/\text{S}^{2-}}$  の低下とともに界面電位も低下するため、 $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$  も低下しはじめ、スラグ中の FeO は減少する。

一方、Si の挙動に注目すると反応初期には  $E_{\text{S}/\text{S}^{2-}}$  が非常に貴側に設定されるため、界面電位も貴側に設定され、アノード反応で放出された電子が Si のカソード反応に供給される割合は少なくなる。脱硫反応の進行とともに  $E_{\text{S}/\text{S}^{2-}}$  は次第に卑側へ移行するため、Si のカソード反応へ電子が供給される割合が高くなり、 $\text{SiO}_2$  の還元反応も次第に増大する。

#### (2) 脱硫速度に対する溶鉄への Si, Al 添加の影響

メタルへ Si を添加すると、Si に関する平衡電位は卑側へ移行し、アノード反応で放出された電子がカソード反応の中で脱硫反応で消費される割合が大きくなるため、脱硫反応は加速される。

一方、メタルへ Al を添加すると Al に関する平衡電位  $E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}$  は非常に卑側へ設定され、アノード反応として Al の酸化反応が関与し、電子放出量がそれだけ多くなるため、相対的にカソード反応である脱硫反応で消費される電子が多くなり、脱硫反応も速くなるものと考えられる。

以上のように、電気化学的考察により、Si および S の挙動が明確に説明できる。

第 5 章は結論である。

## 審 査 結 果 の 要 旨

鉄鋼製錬過程においては、溶滓と溶鉄を互に接触させ、鉄以外の不純物を溶滓に除去させることを目標としており、このため溶滓－溶鉄間の諸元素の移動は重要な研究課題である。

製鉄過程ではSiおよびSの移動は基本的な反応で、多くの研究者により平衡論的、あるいは速度論的研究が遂行されてきた。しかし、とくに速度論的研究結果は必ずしも一致せず、反応機構に関する解明が期待されるところである。

本論文は高炉炉床反応である溶滓から溶鉄への $\text{SiO}_2$ の還元反応および溶鉄から溶滓への脱硫反応を対象とし、 $\text{SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$  3元系溶滓－炭素飽和溶鉄間のSiおよびSなどの移動過程につき、溶滓のイオン性に着目し、電気化学的手法を加味した詳細な実験、解析を行い、これら反応の機構の解明に有効な指針を与えたもので、全篇5章よりなる。

第1章は緒論で、本研究の意義と目的を明らかにしている。

第2章では $1500\sim1600^\circ\text{C}$ の温度範囲で、黒鉛のつぼを使用し、炭素飽和溶鉄と種々の組成の $\text{SiO}_2\text{--CaO}$  2元系あるいは $\text{SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$  3元系溶滓間のSi、SおよびFeなどの移動量を測定し、精度のよい実験結果を得ている。これらの結果より溶滓と黒鉛のつぼが接触する界面積の役割の重要性を指摘し、溶滓－黒鉛のつぼ壁の界面積と溶滓－溶鉄界面積の比を考慮することにより、従来の研究結果も含めて統一的に整理し、界面積の比が小さい場合は反応律速、大きい場合は拡散律速であることを明らかにしたことは重要な知見である。

第3章では溶滓－溶鉄間の反応に関し、電極反応速度論的な研究方法が適用するという考えを提案し、各素反応の単極電位、限界電流密度あるいは交換電流密度など電気化学的パラメータの測定を試みている。

第4章は第2章および第3章で得た結果をもとに、Si、SおよびFeなどの移動に関し、電気化学的考察を加えたもので、多種元素の移動が重畳しておこる製錬反応に電気化学的解析を試みた点に本研究の独創性が認められ、熔融状態における異相間の物質移動について有効な指針を与えたものである。

第5章は結論である。

以上要するに、本論文は $\text{SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$ 系溶滓と炭素飽和溶鉄間のSi、SおよびFeなどの物質移動に関し、溶滓のイオン性に着目し、詳細な研究を行い、高炉炉床部におけるこれら元素の寄与の割合を明らかにし、とくに多種元素が同時に移動する場合の電気化学的考察の有効性を論じ、反応機構の解明に新たな解釈を与えたもので、金属工学の発展に寄与するところが少ない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。